

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009953831      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1994-221544/ 199427  
XRAM Acc No: C94-101147

Prepn. of carbon@ nano-tubes used as catalysts, with controllable length and dia. - where arc discharge is generated in reaction system filled with rare gas at specified temp.

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6157016	A	19940603	JP 92311846	A	19921120	199427 B
JP 2541434	B2	19961009	JP 92311846	A	19921120	199645

Priority Applications (No Type Date): JP 92311846 A 19921120

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6157016	A		3	C01B-031/02	
JP 2541434	B2		3	C01B-031/02	Previous Publ. patent JP 6157016

Abstract (Basic): JP 6157016 A

Arc discharge is generated in a reaction system filled with a rare gas at 1000-4000 deg.C.

USE/ADVANTAGE - C nano-tubes obtd. can be used in the electronic industry as catalysts, etc.. Length and dia. of C nano-tubes can be controlled and homogeneous C nano-tubes can be obtd. in large quantities at high yields.

In an example, reaction chamber was filled with He at 500 Torr and a d.c. voltage of 18V was applied across 2 C electrodes facing each other in the reaction chamber. Current of about 100A was generated and a solid contg. C nano-tubes deposited on the C cathode. Deposited C was crushed and ultrasonic waves were applied on them in ethanol. Temp. of the reaction chamber was changed in the range of 500-4000 deg.C and the length and dia. of the C nano-tubes were measured. Average length of the C nano-tubes increased as the temp. of the reaction system increased.

Dwg.0/0

Title Terms: PREPARATION; CARBON; NANO; TUBE; CATALYST; CONTROL; LENGTH; DIAMETER; ARC; DISCHARGE; GENERATE; REACT; SYSTEM; FILLED; RARE; GAS; SPECIFIED; TEMPERATURE

Derwent Class: E36; F01; L02

International Patent Class (Main): C01B-031/02

International Patent Class (Additional): D01F-009/127

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N04C; F01-D09A; L02-H04; N04-A

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C106 C810 M411 M720 M730 M903 M904 M910 N120 N480 N514 N515 Q323  
Q421 Q454 R05086-C R05086-P

Derwent Registry Numbers: 0245-U; 1669-P; 1669-S

Specific Compound Numbers: R05086-C; R05086-P

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157016

(43) 公開日 平成6年(1994)6月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			
D 0 1 F 9/127		7199-3B		

審査請求 有 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平4-311846

(22) 出願日 平成4年(1992)11月20日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 エブソン トーマス

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72) 発明者 アジャヤン バリケル

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72) 発明者 日浦 英文

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

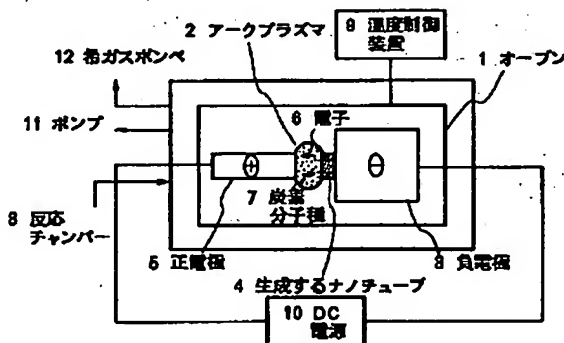
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 カーボンナノチューブの長さ、直径を制御してその分布を狭める。

【構成】 反応チャンパー内に向かい合った炭素棒 3、5 を設け、容器内に He ガスを入れて圧力を 500 トールとし、直流電流 18.v を炭素棒間に加えてアーク放電させる。電流は 100 A 流す。ナノチューブを含んだ固体 4 が陰極炭素棒に堆積する。アーク放電の時反応容器の温度を温度制御装置 9 によって 1000~4000℃ に加熱制御しておくこと従来より平均長が長く、しかも長さや直径の分布がそろったナノチューブが得られる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 希ガス中でアーク放電し、カーボンを蒸発させた後凝縮させてカーボンナノチューブを形成させるに際し、希ガスで満たされた反応系の温度範囲を1000℃～4000℃としてアーク放電することを特徴とする、カーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーボンナノチューブ（ナノチューブ）を産業、とりわけエレクトロニクス産業への応用を実現するために、アスペクト比や直径の分布域の狭いものを多量に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ナノチューブは厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子になったものであり、nmオーダーの外径の極めて微小な物質である。このナノチューブは1991年に発見され（ネイチャー（Nature）354, 56-58, 1991）1次元ワイヤや触媒等の多様な応用が期待される材料として世界中の注目を集めている。

【0003】 最近我々は、ナノチューブの大量合成法を発見した。一般にナノチューブを製造するために用いるカーボンのアーク放電に於いては、不活性ガスで満たされた反応容器中でC、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>等のカーボン分子種を含んだ状態でプラズマが生成される。これら小さなカーボン分子種は次の段階においてより大きな構造体、例えばスス、フラーレン、ナノチューブ、あるいは高密度の固体へと凝固する。本発明者らの検討によりナノチューブの収率はそれが形成されるチャンバー中のガス分圧に大きく存在している事が認められ、収率はガス分圧が500～2500トルで最適化されることがわかった。ただし、反応チャンバーの温度は温度制御を施していなかったため、系内における反応温度は大きくふらつくとともに、大きな温度勾配があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記方法によると、ナノチューブの収率は高いものの生成物の大きさの分布はかなり広くその制御は困難であった。アスペクト比（長さ/直径比）分布もまた非常に広く、20～1000であった。一次元ワイヤ、触媒等に应用する際には、このアスペクト比の分布、及び長さや直径の分布を狭める事が重要な課題となる。

【0005】 本発明は、反応チャンバーの温度を正確に制御する事により、プラズマの温度すなわち、ナノチューブ生成の反応系の温度を一定温度に保持する事によって、ナノチューブの直径と長さを制御し、長さや直径の分布を狭める事を目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 生成したナノチューブの大きさは、プラズマの冷却効率とカーボンの凝縮の化学

反応速度に依存していることが仮定される。これはナノチューブが気相成長様式で成長し、この成長様式においては温度制御を行うことが欠陥のない良質の結晶を得るために非常に重要である事から理解できる。プラズマの冷却速度は明らかに反応チャンバーの温度に依存する。温度制御されたオープンの中でカーボンプラズマを発生させる事によりナノチューブのサンプルの品質がはつきりと改良される事が見いだされた。合成装置を図1に示す。本装置は、アーク放電プラズマ2を生成させるための可動正電極5と負電極3からなる回路とそれらの電源装置10、電極部分を覆う加熱・冷却装置の付いたオープン1、そのオープン1の加熱・冷却装置を制御する温度制御装置9、オープン全体を覆うチャンバー8、チャンバー内の排気を行う排気装置11、チャンバーに希ガスを送るガス導入装置（圧力計を含む）12から構成されている。この装置の特徴はプラズマ部分を加熱・冷却することが可能なオープン1ならびにその温度制御装置9が装備されている点である。このオープン1を用い、ナノチューブが生成するプラズマ部分の温度を制御することにより、ナノチューブのサイズ分布を小さくし、アスペクト比を飛躍的に向上させることが可能である。

【0007】 さらに、ナノチューブは反応系の温度を一定とすることで、より均一に成長することが認められた。反応系の温度が揺らぐと5員環や7員環といった欠陥がナノチューブの6員環のネットワーク中に形成され、その結果終端が閉じたり曲がったりする事が生じる（ネイチャー（Nature）356, 776-778, 1992）。これを防ぐことが従来よりも長く高品質のカーボンナノチューブを得る要因となる。

【0008】 実験条件を変化させ試行することにより、プラズマ温度は2500℃～4000℃の間で変化することが分かった。これは黒体輻射を仮定して計算より求めた温度である。オープン温度は反応容器中で一定の温度勾配を形成するようにする事が可能で、それによりプラズマの冷却速度が制御できる。従ってプラズマの温度が決定される。つまり、最適条件下でナノチューブの成長率を制御することができる。

## 【0009】

【実施例】 反応容器内のガス圧力はHeガス500トルで一定とし、直流電圧18Vを反応容器中の向かい合った2つの炭素棒3、5間に加える。生じる電流はおおよそ100Aで、ナノチューブを含んだ固体4が陰極炭素棒に堆積される。次にその堆積物を砕き、エタノール中で超音波をかけた。サンプルの大きさはTEMとSEMで評価した。

【0010】 以上の条件下、温度条件を500℃～4000℃（装置性能上の限界温度）の間で変化させて実験を行い表1の結果を得た。オープンの温度制御をしなかったもの（表中、No oven）も比較例として表1に示した。平均的アスペクト比は温度制御をした反応容

器で得られたサンプルの方が優れていた。さらにナノチューブの平均長は反応系の温度が高くなるに連れて長くなり、長さや直径の分布も反応系の温度が高くなるに従って狭くなることが明らかになった。従ってこの条件でナノチューブを製造することで、サンプルの品質は明らかに改良されることが見いだされた。

\*

\*【0011】また、反応容器内のガス圧力については、500～2500トルであれば同様な結果がえられた。

【0012】

【表1】

反応系の温度 (℃)	平均長 ( $\mu\text{m}$ )	長さ分布 ( $\mu\text{m}$ )	直径分布 (nm)	アスペクト比 (長/直径)
No oven	1	0.1-2	2-30	20-1000
500	1	0.3-2	2-30	50-1000
1000	2	0.5-3	1-20	100-1500
1500	3	1-5	1-10	200-5000
2000	4	2-6	1-5	500-8000
2500	4	2-6	1-5	500-8000
3000	5	3-7	1-5	1000-7000
4000	5	3-7	1-5	1000-7000

【0013】

【発明の効果】本発明の作製方法によると、ナノチューブを高収率で、均質なものを多量に作製することができ、ナノチューブを用いた新素材作製という点で工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

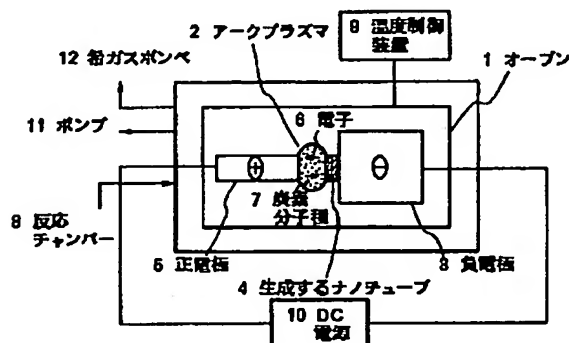
【図1】ナノチューブの大量合成装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1 オープン  
2 アークプラズマ

- 3 負電極  
4 生成するナノチューブ  
5 正電極  
6 電子  
7 炭素分子種  
8 反応チャンパー  
9 温度制御装置  
10 DC電源  
11 ポンプ  
12 希ガスポンベ

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**